MISCELLANEE
6819
10
6839. 10

Estratto dal "BOLLETTINO CHIMICO FARMACEUTICO,,
Fasc. 20 — Ottobre 1910

G. BONGIOVANNI

Azione di alcuni sali

di

metalli trivalenti sui solfocianati

MILANO
TIPOGRAFIA DELL'ISTITUTO MARCHIONDI
Via Quadronno, N. 42
1910

Estratto dal " BOLLETTINO CHIMICO FARMACEUTICO „
Fasc. 20 — Ottobre 1910

G. BONGIOVANNI

Azione di alcuni sali

di

metalli trivalenti sui solfocianati

MILANO
TIPOGRAFIA DELL'ISTITUTO MARCHIONDI
Via Quadronno, N. 42
—
1910

Uno dei reattivi più importanti dei sali ferrici è l'acido solfocianico libero o salificato. La costituzione del corpo rosso che si forma è stata molto discussa.

Kruss e Morhat hanno ammesso che il corpo rosso fosse un sale doppio del tipo $X_3Fe(C.N.S.)_6$. Magnanini (1) confutò quest'opinione avendo stabilito che la colorazione era da attribuirsi alla presenza nei liquidi rossi del solfocianato ferrico $Fe.(C.N.S.)_3$. Tarugi (2) prendendo in esame la reazione surriferita, suppose che i sali ferrici avessero sui solfocianati un'azione ossidante in modo che dal solfocianuro e sali ferrici risultasse un perossisolfocianato ferroso della formola $FeH.C_3N_3S_3O_4$ fortemente colorato in rosso.

Quest'opinione venne combattuta prima da me (3), di poi dal dott. Brioni (4) in una serie di note dalle quali mi sembra risultare che l'ipotesi di Tarugi non risponda ai fatti.

In questa nota estendendo alcuni miei lavori sull'argomento, mi sono proposto di dimostrare che la facoltà di dare coi solfocianuri soluzioni rosse non è esclusiva dei sali ferrici, ma di alcuni altri metalli nei quali non si può a priori ammettere un'azione ossidante specialmente sui solfocianuri. Cosicchè mi sembra di potere supporre che pure nel caso dell'azione dei sali ferrici sui detti sali, non si debbano ammettere fenomeni d'ossidazione per i quali risulti il notissimo composto rosso.

Solfocianuro di Molibdeno.

In altra mia nota (Azione di alcuni ossidanti sull'acido solfocianico *Gazzetta Chimica Italiana* 1908 parte II) ho fatto osservare che il molibdato ammonico per azione di solfocianati solubili dà in presenza di riducenti (cloruro stannoso) colorazione rosso violacea intensissima, la quale non può certo attribuirsi alla formazione di un sale perossigenato. Riporto qui alcune mie osservazioni dalle quali, a mio parere, risalterebbe chiaramente la somiglianza di proprietà dei liquidi rossi ottenuti adoperando molibdato ammonico, cloruro stannoso, solfocianuro potassico, con quelli ottenuti da cloruro ferrico e solfocianuro potassico. Facilmente si può constatare che il liquido rosso molibdico si decompone con l'acqua a somiglianza del ferrico, e che su ambedue i liquidi rossi hanno azione decolorante i medesimi composti. Infatti l'acido tartarico,

(1) *Gazz. Chim. Ital.*, 1891, pag. 62.
(2) » » » 1904 » 306.
(3) » » » 1906 P II
(4) *Il Chimico Farmacista* 1907.

l'acido ossalico, l'acetato di sodio, l'ossalato d'ammonio cambiano la colorazione rosso-violacea dei liquidi molibdici in giallo scura. Considerando questo fatto, mi pare di poter concludere che se la formazione del liquido rosso molibdico nelle condizioni di cui sopra, può benissimo spiegarsi senza accettare l'ipotesi della formazione di un sale perossigenato, altrettanto può supporsi sull'andamento della reazione tra sali ferrici e solfocianuri.

Azione dell'acido solfocianuro sull'idrato cromico.

Ho sciolto idrato cromico (Erba) in acido cloridrico esente da ferro, il cloruro cromico ottenuto, fatto bollire con poco acido nitrico purissimo concentrato, venne precipitato con ammoniaca purissima. Per eliminare le traccie di ferro eventualmente presenti ho fatto digerire l'idrato cromico in ammoniaca, ho filtrato per separare la combinazione cromoammoniacale formatasi, che ho decomposta con l'ebollizione, l'idrato cromico precipitato venne nuovamente sciolto in ammoniaca e nuovamente precipitato con l'ebollizione. L'idrato cromico così ottenuto venne lavato e fatto reagire con soluzione di acido solfocianico al 4 %. Si ottenne soluzione rosso-violacea molto meno intensa di quella che si ottiene da idrato ferrico ed acido solfocianico in proporzioni simili, ed inoltre la soluzione ottenutasi ha comportamento sensibilmente differente da quelle che con ogni probabilità contengono il solfocianuro ferrico.

Infatti il liquido rosso-violaceo non si idrolizza almeno apparentemente, non è decolorato dalle soluzioni saline e nemmeno dagli acidi ossalico ed acetico nè dai loro sali. Questa diversità di comportamento non dimostra che l'acido solfocianico agisca in modo sostanzialmente differente sull'idrato cromico e sull'idrato ferrico, potendo esser causato il comportamento del composto che risulta da acido solfocianico ed idrato cromico, dalla minima dissociazione del solfocianuro cromico dal quale però precipita idrato cromico per azione degli alcali.

Venendo a porre in relazione questi fatti con l'ipotesi di Tarugi si dovrebbe ammettere adottandola, che per azione dell'idrato cromico con acido solfocianico risultasse il perossisolfocianato-cromoso, la di cui esistenza, sebbene Tarugi (1) citi casi di soluzioni di sali aventi cationi riducenti e anioni fortemente ossidanti, è poco verosimile, tanto più che le soluzioni di idrato cromico in acido solfocianico conservano la loro colorazione stabilmente e non manifestano azione ossidante. Infatti esse non spostano lo iodio dal ioduro potassico.

Solfocianuro di Vanadio.

I composti di vanadio trivalente assomigliano per il loro comportamento generale ai ferrici. Le soluzioni di solfocianuro di vanadio ottenute per doppia decomposizione del cloruro di vanadio esente da ferro e del solfocianuro potassico hanno colorazione rosso cupa, la quale è verosimilmente attribuibile alla molecola $V(C.N.S.)_3$ essendo il sale doppio $X_3V.(C.N.S.)_6$ assai poco stabile come le ricerche di Cicci (*Zeit. Anor. Chemie* B. 11. 105, B 13, 141) hanno dimostrato. Anche le soluzioni di solfocianuro di vanadio

(1) Intorno alla colorazione rossa che i sali ferrici producono coi solfocianuri (pag. 8 Atti dell'Istituto di Chimica Farmaceutica, Pisa).

ottenuto dal cloruro vanadico e solfocianuro di soda o di ammonio hanno il medesimo colore. Esse sono, come le ricerche del medesimo autore hanno stabilito, completamente costituite da molecole $V.(C.N.S.)_3$ essendo i sali complessi $X^3V.(CN.S.)_6$ instabilissimi, e questa instabilità dei sali complessi di vanadio con l'acido solfocianico è in relazione con quella presentata dal vanadicianuro di potassio che si distingue dal ferricianuro appunto per la sua piccolissima stabilità. Le soluzioni di solfocianuro di vanadio vengono facilmente idrolizzate, la colorazione per effetto dell'acqua solvente da rosso cupa si muta in verde propria degli ioni V'''. Le soluzioni di solfocianuro di vanadio vengono poi decolorate completamente dall'acido ossalico, acetato di soda, ossalato d'ammonio dimostrando un comportamento analogo al solfocianuro ferrico. In questo caso è a mio parere assurdo supporre una ossidazione dell'acido solfocianico effettuata dal cloruro di vanadio poichè questo ha generalmente proprietà riducenti e perchè i sali corrispondenti alla forma V'' sono instabilissimi trasformandosi essi nei sali in cui il vanadio ha valenza superiore. Le soluzioni di solfocianuro di vanadio sono invece stabili.

Mi sembra che queste ricerche confermino che le osservazioni di Tarugi non valgono a rendere inaccettabile la vecchia interpretazione della reazione fra i sali ferrici e solfocianuri, tanto più che analogo comportamento si verifica, come ho brevemente esposto, in casi in cui non si possono ammettere ossidazioni dell'acido solfocianico e con soluzioni saline di metalli che hanno nel sistema periodico stretta relazione col ferro.

Modena, Laboratorio di Chimica Generale della R. Università, febbraio 1910.

1227615 P